

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-143306

(43) 公開日 平成9年(1997)6月3日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 9/02	L B X		C 0 8 L 9/02	L B X
B 2 9 C 35/02		7639-4F	B 2 9 C 35/02	
B 3 2 B 25/04			B 3 2 B 25/04	
C 0 8 L 7/00			C 0 8 L 7/00	
9/00			9/00	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-307329

(22) 出願日 平成7年(1995)11月27日

(71) 出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72) 発明者 金成 大輔

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(72) 発明者 川面 哲司

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外2名)

(54) 【発明の名称】 ゴム積層体

(57) 【要約】

【課題】 水素添加NBR組成物と汎用ゴムを強固に接着させ、強度、耐摩耗性に優れたゴム積層体を提供する。

【解決手段】 (A) 水素添加アクリロニトリル-共役ジエン共重合体ゴム及び有機過酸化物を含むゴム組成物に、(B) 硫黄加硫性ジエン系ゴム組成物を、(C) (a) 共役ジエン-芳香族ビニル共重合体、天然ゴム、合成イソプレンゴムおよびブタジエンゴムから選ばれた少なくとも1種のジエン系ゴム及び(b) アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム並びに(c) 平均分子量300~1500、軟化点50~160℃、ヨウ素価5g/100g以上の芳香族系石油樹脂および/または(d) クマロン樹脂を含むゴム組成物を介して加硫接着せしめて成るゴム積層体。○

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 水素添加アクリロニトリル-共役ジエン共重合体ゴム及び有機過酸化物を含むゴム組成物に、(B) 硫黄加硫性ジエン系ゴム組成物を、(C) (a) 共役ジエン-芳香族ビニル共重合体、天然ゴム、合成イソプレンゴムおよびブタジエンゴムから選ばれた少なくとも1種のジエン系ゴム及び(b) アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム並びに(c) 平均分子量300~1500、軟化点50~160℃、ヨウ素価5g/100g以上の芳香族系石油樹脂および/または

10 (d) クマロン樹脂を含むゴム組成物を介して加硫接着せしめて成るゴム積層体。

【請求項2】 前記ゴム組成物(A) が更にメタクリル酸及び/又はその誘導体の亜鉛塩を含む請求項1に記載のゴム積層体。

【請求項3】 重量比で(C) (a) / (C) (b) が90/10~10/90の前記少なくとも1種のジエン系ゴム(C) (a) 及びアクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム(C) (b) の合計量100重量部に対し、前記芳香族系石油樹脂(C) (c) を5~40重量部及び/又は前記クマロン樹脂(C) (d) を5~40重量部を配合した請求項1又は2に記載のゴム積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はゴム積層体に関し、更に詳しくは破壊強度及び耐摩耗性に優れた有機過酸化物架橋性水素添加アクリロニトリル-共役ジエン共重合ゴム(以下単に水素添加NBRと略称する)と汎用ジエン系ゴムとの接着性の改良されたゴム積層体に関する。このゴム積層体はタイヤの部材、更にはコンベアベルトなどに使用するのに好適である。

【0002】

【従来の技術】 メタクリル酸、酸化亜鉛及び有機過酸化物を含有する水素添加アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム(水素添加NBR) 組成物は有機過酸化物で架橋すると、極めて高い破壊強度などの優れた強度や高い弾性率及び優れた耐摩耗性を示すが、このゴム組成物は汎用ゴム(ジエン系ゴム) との接着性が悪いという問題があった。

【0003】 かかる問題を解決するためにいくつかの提案があるが、未だ実用化に適した解決には至っていない。例えば特開平5-185805号公報にはメタクリル酸、酸化亜鉛及び有機過酸化物を含有する水素添加NBR組成物から成るビードフィラー、インナーライナー、ベルト層周辺部又はトレッド部をタイヤ構成本体である汎用ゴム(例えば天然ゴム、スチレンブタジエン共重合体ゴム、ポリブタジエンゴムなど) に対し、ブチルゴム層及び超高分子量ポリエチレンシート層を介して接着させる技術が開示されているが、この方法には2層の接着層を必要とするために製造工程が複雑化するという

問題がある。

【0004】 なお、特開平5-179062号公報には、NBR及び/又はSBRに対し、カルボキシル基変性液状イソプレンゴムとイオウ含有シランカップリング剤とを含むゴム組成物がNBR系又はNBR/SBR系のカバーゴム層用ゴム組成物とナイロンやポリエステル製織布とのいずれとも良好に加硫接着し、かつ良好な耐油性を示すことが開示されているが、この公報には前記水素添加NBR組成物との接着性については全く触られていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明は前記したように水素添加NBR組成物と汎用ゴムとの接着性不良の問題を解決して、優れた強度及び耐摩耗性を示す水素添加NBR組成物を、タイヤなどのゴム製品に好適に使用できるゴム積層体を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明に従えば、(A) 水素添加アクリロニトリル-共役ジエン共重合体ゴム及び有機過酸化物を含むゴム組成物に、(B) 硫黄加硫性ジエン系ゴム組成物を、(C) (a) 共役ジエン-芳香族ビニル共重合体、天然ゴム、合成イソプレンゴムおよびブタジエンゴムから選ばれた少なくとも1種のジエン系ゴム及び(b) アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム並びに(c) 平均分子量300~1500、軟化点50~160℃、ヨウ素価5g/100g以上の芳香族系石油樹脂および/または(d) クマロン樹脂を含むゴム組成物を介して加硫接着せしめて成るゴム積層体が提供される。

【0007】 本発明の好ましい態様に従えば、また、前記ゴム組成物(A) が更にメタクリル酸及び/又はその誘導体の亜鉛塩を含むゴム積層が提供される。

【0008】

【発明の実施の形態】 本発明に用いる水素添加アクリロニトリル-共役ジエン共重合体ゴム(水素添加NBRゴム) は有機過酸化物で架橋される従来から公知の合成ゴムであり、本発明ではこの水素添加NBRゴムに有機過酸化物を、そして好ましくはメタクリル酸及び/又はその誘導体(例えば(メタ) アクリル酸、アルキル(メタ) アクリレート、アルコキシアルキル(メタ) アクリレート、シアノアルキル(メタ) アクリレートなど) の亜鉛塩を配合してゴム組成物(A) とする。なお、メタクリル酸及び/又はその誘導体の亜鉛塩は、例えばメタクリル酸及び/又はその誘導体と亜鉛化合物(例えば酸化亜鉛、炭酸亜鉛など) とを別々に組成物に配合してもよい。

【0009】 ゴム組成物(A) 中の各成分の配合比には特に限定はないが、メタクリル酸の使用量は、水素添加NBRゴム100重量部に対し、10~70重量部、亜鉛化合物は水素添加NBRゴム100重量部に対し5~

80重量部であるのがゴム組成物(A)の引張り強さ、引き裂き強さの点で好ましい。有機過酸化物としては従来公知の任意のものとすることができ、水素添加NBRゴムを架橋させることができるものであれば任意の有機過酸化物を用いることができる。そのような有機過酸化物の例としては、例えばジクミルパーオキサイド、ジ- α -ブチルパーオキサイド、 α -ブチルジクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(α -ブチルパーオキシイソプロピル)ヘキサン-3,2,5-ジメチル-2,5-ジ(α -ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-モノ(α -ブチルパーオキシ)-ヘキサン、 α , α' -ビス(α -ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼンなどをあげることができる。なお、有機過酸化物の配合量は好ましくは水素添加NBRゴム100重量部当り0.2~10重量部であり、要求される物性値に応じて適宜最適量を決定することが望ましい。

【0010】本発明のゴム積層体の他の層を構成する硫黄で加硫することができる硫黄加硫性ジエン系ゴム組成物(B)としては、従来から汎用されている任意のジエン系ゴム、例えば天然ゴム、ポリイソプレンゴム、各種ポリブタジエンゴム、各種スチレン-ブタジエン共重合体ゴムなどをあげることができ、ゴム積層体の所望の用途に従って適宜選択される。ジエン系ゴム組成物(B)には、ジエン系ゴムに硫黄及び加硫促進剤及びその他の汎用の添加剤を配合することができる。

【0011】本発明に従えば、前記ゴム組成物(A)の層と硫黄加硫性ジエン系ゴム(B)の層との間に、ゴム組成物(C)として、(a)共役ジエン-芳香族ビニル共重合体、天然ゴム、合成イソプレンゴムおよびブタジエンゴムから選ばれる少なくとも1種のジエン系ゴムおよび(b)アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴムに、(c)数平均分子量300~1500、好ましくは400~1400、軟化点50~160℃、好ましくは50~130℃、ヨウ素価5g/100g以上、好ましくは8g/100g以上また上限値としては好ましくは50g/100g以下の芳香族系石油樹脂および/または(d)クマロン樹脂を配合したゴム組成物(C)を介在せしめることにより、強固な接着力を有するゴム積層体を得ることができる。

【0012】前記アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム(C)(b)としては特に制限はないが結合アクリロニトリル量が16~50%であるのが水素添加NBR組成物(A)との接着性の点で好ましく、また前記*

水素添加NBR組成物(A)

1) ZSC 2295*1

2) 亜鉛華

3) ステアリン酸

4) パーカドックス 14/40*2

*1: 日本ゼオン(株)製

*ム(C)(a)及び(C)(b)の配合量比(重量)

(C)(a)/(C)(b)は90/10~10/90であるのが好ましく、更に好ましくは85/15~30/70である。

【0013】前記ゴム組成物(C)に配合される芳香族系石油樹脂(c)及び/又はクマロン樹脂(d)は前述の通り従来からゴム配合用途に使用することが知られている樹脂を用いることができる。芳香族系石油樹脂としては例えばフッコールレジンFR-120(商品名、住金化工(株)製)などをあげることができる。クマロン樹脂は、例えばソフトクマロン25B(商品名、神戸油化学工業(株)製)などをあげることができる。

【0014】本発明において接着用に用いるゴム組成物(C)に配合される成分(c)及び/又は成分(d)の好ましい配合量は、配合される時には、それぞれ、成分(a)及び(b)の合計量100重量部に対し5~40重量部、更に好ましくは10~40重量部である。

【0015】本発明に従ったゴム積層体は前記各組成物(A)、(B)及び(C)を用いて、任意の公知方法により、製造することができる。特に具体的には接着用組成物(C)はシート状に成形して組成物(A)及び

(B)の層間に挿入して加硫接着することもできれば組成物(C)を適当な溶剤(例えばトルエン、キシレン、酢酸エチル、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、n-ヘキサンなど)に溶解して組成物(A)及び(B)の層の間に塗布し、乾燥後に加硫接着させることができる。なお、加硫条件は従来と同じ条件とすることができる。

【0016】本発明に係るゴム組成物には前記した必須成分に加えて、カーボンブラックなどの補強剤、老化防止剤、充填剤、軟化剤、可塑性剤などのゴム用に一般に配合されている各種添加剤を配合することができ、かかる配合物は一般的な方法で加硫して製造することができる。これらの添加剤の配合量も一般的な量とすることができる。

【0017】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことは言うまでもない。

【0018】実施例1~8及び比較例1~2

以下の配合のゴム組成物(A)、(B)及び(C)を用いてゴム積層体を作製し、接着性をJIS K6256(加硫ゴムの接着試験方法)により評価した。

【0019】

100重量部

5重量部

0.5重量部

5重量部

*²:有機過酸化物(化薬アクゾ(株)製)

【0020】

硫黄加硫製ジエン系ゴム組成物(B)

1) NR* ¹	70重量部
2) SBR* ²	30重量部
3) FEF級カーボンブラック* ³	50重量部
4) 亜鉛華	3重量部
5) ステアリン酸	2重量部
6) 硫黄	3重量部
7) 促進剤CZ* ⁴	1重量部
8) アロマオイル	2重量部

*¹: SMR-20

*²: Nipol 1502 (日本ゼオン(株)製)

*³: HTC-100 (中部カーボン(株)製)

*⁴: ノクセラーCZ-G (大内新興化学(株)製)

【0021】

接着用ゴム組成物(C)

1) SBR* ¹	75重量部
2) NBR* ²	25重量部
3) HAF級カーボンブラック* ³	50重量部
4) 亜鉛華	5重量部
5) ステアリン酸	1重量部
6) 硫黄	2重量部
7) 促進剤CZ* ⁴	1重量部
8) 芳香族系石油樹脂* ⁵	変量
9) クマロン樹脂* ⁶	変量

*¹: Nipol 1502 (日本ゼオン(株)製)

*²: Nipol DN401 (日本ゼオン(株)製)

*³: シーストN (東海カーボン(株)製)

*⁴: ノクセラーCZ-G (大内新興化学(株)製)

*⁵: FR-120 (住金化工(株)製) 平均分子量400~800、軟化点70~150℃、ヨウ素化20~40g/100g

*⁶: ソフトクマロン25B (神戸油化学工業(株)製)

【0022】ゴム組成物(A)、(B)及び(C)の配合は、それぞれ密閉型ミキサーにて加硫促進剤、硫黄(または有機過酸化物)以外の原料を混合したマスターバッチを作製した。標準の混合時間は4分で、放出温度は130℃であった。オープンロールにて残りの配合剤をマスターバッチに添加し、未加硫の試験ゴムを調製した。表Iに示すようにゴム組成物(C)に配合される芳香族石油樹脂(c)とクマロン樹脂(d)を調整した未加硫ゴム材料と、未加硫の水素添加NBR組成物(A)*

*を直接重ね合わせ、160℃で30分間プレス加硫を行い、150mm×25mm×6mmのゴム積層体加硫物を作製した。

【0023】上のようにして得られたゴム積層体の組成物(A)の層と組成物(C)の層間の剥離試験を行い、結果を表Iに示した。

【0024】

【表1】

7
表 I 水素添加NBRゴム組成物 (A) と接着用ゴム組成物 (C) の接着試験

例No.	実施例								比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2*
(C) の配合 (重量部) SBR/NBR 芳香族系石油樹脂 クマロン樹脂	75/25 8 —	75/25 16 —	75/25 — 8	75/25 — 16	75/25 8 8	75/25 16 8	75/25 8 16	75/25 16 18	75/25 — —	(A) と (B) の 剝離強度
JIS 剝離 (N/mm) (160 °C×30分)	6.23	9.99	5.46	8.12	8.82	10.98	10.52	13.43	3.85	1.18

* 水素添加NBRゴム組成物 (A) と硫黄加硫型ジエン系ゴム組成物 (B) を直接接着させた場合の剝離強度

【0025】実施例9～10及び比較例3

また、表IIに示すようにゴム組成物 (C) に配合される芳香族系石油樹脂 (c) とクマロン樹脂 (d) を調整した未加硫ゴム材料と、未加硫のジエン系ゴム組成物 (B) を直接重ね合わせ、160℃で30分間プレス加硫を行い、150mm×25mm×6mmのゴム積層体加硫物を作製*

*した。

【0026】上のようにして得られたゴム積層体の組成物 (B) と組成物 (C) の層間の剝離試験を行い、結果を表IIに示した。

【0027】

【表2】

表II 硫黄加硫型ジエン系ゴム組成物 (B) と
接着用ゴム組成物 (C) との接着試験

例No.	実施例		比較例
	9	10	3
(C) の配合 (重量部) SBR/NBR 芳香族系石油樹脂 クマロン樹脂	75/25 8 8	75/25 16 16	75/25 — —
JIS 剝離 (N/mm) (160 °C×30分)	31.14	29.99	5.24

【0028】

【発明の効果】上記実施例及び比較例にも示したように、本発明に従って、有機過酸化物で架橋される水素添加アクリロニトリル-ブタジエンゴム組成物と、硫黄で架橋されるジエン系ゴム組成物を、芳香族系石油樹脂及び※

※/又はクマロン樹脂を含む接着用ゴム組成物を介して加硫接着してゴム積層体を得ることによって水素添加NBR組成物と汎用ゴムを1層の接着用ゴムで強固に接着することができ、強度、耐摩耗性に優れた水素添加NBRをタイヤの各部材などに使用することが可能になる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
C08L 57/02
// B29K 21:00

識別記号 庁内整理番号
LMJ

FI
C08L 57/02

技術表示箇所
LMJ